

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-217619

(43)Date of publication of application : 07.12.1984

(51)Int.Cl.

C01B 33/28
// B01J 20/18
B01J 29/28

(21)Application number : 58-091140

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.1983

(72)Inventor : OTAKE MASAYUKI
TSURITA YASUSHI

(54) POROUS CRYSTAL ALUMINOPHOSPHOSILICATE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain crystal aluminophosphosilicate useful as a catalyst having a high activity, etc., by reacting an aqueous mixture containing an alumina source hydrothermally with a silica source, phosphoric acid source and an organic base containing nitrogen.

CONSTITUTION: An aqueous mixture containing an alumina source, e.g. aluminum hydroxide, a silica source, e.g. water glass or colloidal silica, a phosphoric acid source, e.g. orthophosphoric acid, and an organic base, e.g. thylamine or trimethylamine, mixed within the following ratio ranges; 0.05W50(SiO₂/P₂O₅) and 0.05W50(SiO₂/Al₂O₃) at 5W10pH is prepared. The resultant aqueous mixture is then hydrothermally reacted at 100W300° C for about 12hrW30days. The resultant porous material is then calcined to eliminate the organic base containing nitrogen, and moisture is removed to give the aimed porous crystal aluminophosphosilicate material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)6月18日

C 01 B 33/34
B 01 J 20/18
29/02D 6750-4G
A 2104-4G
M 6750-4G

発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 結晶性アルミノフوسفオシリケート多孔体およびその製法

⑯ 特 願 昭58-91140

⑰ 公 開 昭59-217619

⑱ 出 願 昭58(1983)5月24日

⑲ 昭59(1984)12月7日

⑳ 発 明 者 大 竹 正 之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 釣 田 亨 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

審 査 官 山 岸 勝 喜

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 アルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を含む水性混合物を水熱反応させることにより得られ、アルミニウム、珪素および燐のモル比が $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=0.05\sim 50$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.05\sim 50$ の範囲にあり、ZYT-7、ZYT-10、およびZYT-12のいずれかの粉末X線回折スペクトルを示すことを特徴とする結晶性アルミノフوسفオシリケート多孔体。

2 アルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を含むpH 5～10の水性混合物を調製し、これを100～300℃で水熱反応させることを特徴とする $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=0.05\sim 50$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.05\sim 50$ の結晶性アルミノフوسفオシリケート多孔体の製造法。

3 含窒素有機塩基がピリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン又はジメチルイソプロピルアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は新規な結晶性アルミノフوسفオシリケート多孔体およびその製法に関するものである。

アルミノシリケート多孔体であるゼオライト

は、分子篩効果やイオン交換能を有しており、触媒や吸着剤等として利用されている。ゼオライトは四面体のアルミニウムおよび珪素のオキシアニオンが、一定の規則性をもつて縮合した結晶性組成物であるから、同じく四面体構造を有する磷酸イオンをもつて、これらのオキシアニオンの一部を置換し得る可能性がある。このような観点から、燐を含有するゼオライトを合成することが試みられており、方沸石 (Zeolite p-c)、灰十字沸石 (Zeolite p-w)、菱沸石 (Zeolite P-R)、Zeolite P-A、Zeolite P-L、Zeolite P-B等の含燐ゼオライトが既に報告されている (デーダブリュー ブレック (D・W Break) 著、ゼオライト モレキュラー シーブス (Zeolite Molecular Sieves) John Wiley & Sons, Inc.)

これらの含燐ゼオライトは、公知のアルミノシリケートゼオライトと類似の構造を有しており、一般に対応するアルミノシリケートゼオライトの名称の前に“P”を冠して呼ばれている。また、これらの含燐ゼオライトは、製造条件により若干の変動はあるが、一般にモル比で $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5>2$ かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3>1$ なる組成を有している。

また、最近、アルミノシリケートと異なる燐酸アルミニウム型のゼオライトが報告されている

3

(特開昭57-77015参照)。このものは水和酸化アルミニウム、磷酸および含窒素有機塩基を含む水性混合物を水熱反応させることにより得られるゼオライト様組成物であつて、公知のアルミノシリケートゼオライトとは異なつた構造を有しており、 AlPO_4-n と総称されている。

本発明は新規なアルミノフオスフォシリケートおよびの製法を提供するものである。

本発明に係るアルミノフオスフォシリケートは、アルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を含む水性混合物を水熱反応させることにより得られ、アルミニウム、珪素および磷のモル比が $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=0.05\sim50$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.05\sim50$ の範囲にあり、ZYT-7、ZYT-10、およびZYT-12のいずれかの粉末X線回折スペクトルを示すことを特徴とする結晶性アルミノフオスフォシリケート多孔体である。

ここで、ZYT-7、ZYT-10およびZYT-12はそれぞれ本発明のアルミノフオスフォシリケート多孔体の結晶構造による名称であり、以下詳述する。

また本発明は、アルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を含むpH 5～10の水性混合物を水熱反応させることにより、上記の結晶性アルミノフオスフォシリケート多孔体を製造する方法をも提供するものである。

本発明についてさらに詳細に説明するに、本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体は、従来のゼオライトの合成の場合と同様に、アルミニウム源、シリカ源および磷酸源を混合して水性混合物とし、これを水熱反応条件下に結晶化させることにより合成される。水性混合物中には、前述の AlPO_4-n の合成の場合と同じく、含窒素有機塩基を存在させる。この水性混合物は一般に粘性のあるゲル状であつて固液分離し難い性状を有しており、以下これを水性ゲルと称する。水性ゲルの調製に用いるアルミニウム源およびシリカ源としては、従来のゼオライトの製造に際して用いられているものがそのまま使用できる。例えばアルミニウム源としては水酸化アルミニウム、特にブソイドベーマイト相の水和酸化アルミニウムが好適に使用される。またシリカ源としては、水ガラス、コロイド状シリカ、シリカヒドロゲル等が使用される。なかでもアルカリ含有量の

4

低いもの、特にコロイド状シリカが好適に使用される。磷酸源としては正磷酸が好適に用いられる。含窒素有機塩基としては、ピリジンの様な含窒素芳香族化合物や、ジメチルシクロヘキシルアミンの様な3級アミン、N-N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、ジメチルイソプロピルアミンの様なボリアミン、2級アミンが好適に用いられる。

上述のアルミニウム源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を混合して水性ゲルを調製する際の混合順序は任意である。通常は、先ず磷酸源とアルミニウム源とを混合し、これに含窒素有機塩基を加えて中和したのち、さらにこれにシリカ源を添加してよく混合する方法が用いられる。水性ゲルの組成は、酸化物のモル比で表示して、一般に $0.05<\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5<50$ 、 $0.05<\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3<50$ の範囲であり、より限定的には $0.1<\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5<10$ 、 $0.1<\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3<10$ の範囲である。また水性ゲルのpHは5～10の範囲であり、特に6～8の範囲にあることが好ましい。なお、水性ゲル中には、所望により、上記以外の成分を共存させてもよい。このような成分としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や塩、アルコールその他の親水性有機溶媒等があげられる。

水性ゲルから本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体への転換は、一般に100～300℃の温度で行なわれる。所要時間は通常12時間～30日である。この結晶化反応は一般に水熱反応と称されているものであり、水性ゲルを耐圧容器に入れて自己発生圧下、または結晶化を阻害しない気体加圧下で、攪拌または静置条件に所定温度に保持することにより行なわれる。

水熱反応により生成するアルミノフオスフォシリケート多孔体中には、水性ゲルの調製に使用した含窒素有機塩基が含まれている。この多孔体中の含窒素有機塩基は、アルミノフオスフォシリケート多孔体を焼成すると容易に消失する。また、同時に多孔体中の水分も除去されて多孔体はいわゆる活性化された状態となり、各種の化合物を吸着し得る状態となる。

本発明によれば、製造条件を変更することにより種々の結晶構造のアルミノフオスフォシリケート多孔体を得ることができる。生成物の結晶構造に特に大きく影響するのは含窒素有機塩基である

5

が、同じ含窒素有機塩基を用いても、他の条件が異なれば生成物が異なる場合がある。本発明方法により得られるアルミノフォスフォシリケート多孔体のいくつかにつき、その主要X線回折ピークとその多孔体を与える含窒素有機塩基との関係を例示すると、下記の通りである。

(1) 名称: ZYT-5

含窒素有機塩基: トリ-n-プロピルアミン、
ピリジン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
7.4±0.2	M
12.9±0.2	W
14.9±0.2	W
19.8±0.2	M
21.2±0.2	M
22.5±0.2	S
26.0±0.2	M
29.1±0.2	W
30.0±0.2	W
34.6±0.2	W

(2) 名称: ZYT-6

含窒素有機塩基: テトラエチルアンモニウム
ハイドロオキシド、ジメチルシクロヘキシルアミン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
9.4±0.2	S
12.7±0.2	W
14.0±0.2	W
15.9±0.2	M
17.9±0.2	M~W
20.5±0.2	S
25.2±0.2	M~W
25.7±0.2	W
30.4±0.2	M~W
31.2±0.2	M~W

(3) 名称: ZYT-7

含窒素有機塩基: ジ-n-プロピルアミン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
7.6±0.2	M
12.3±0.2	S

6

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
17.4±0.2	M~W
21.5±0.2	S
27.7±0.2	S
28.2±0.2	W
28.8±0.2	W
33.1±0.2	M~W

(4) 名称: ZYT-9

含窒素有機塩基: ピロリジン、テトラメチル
アンモニウムハイドロオキシド

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
13.9±0.2	M
19.8±0.2	M
24.2±0.2	S
28.0±0.2	W
31.4±0.2	W
34.5±0.2	W

(5) 名称: ZYT-10

含窒素有機塩基: N,N-ジメチル-1,3-プロ
パンジアミン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
12.4±0.2	S
17.6±0.2	M
20.5±0.2	M
27.9±0.2	S
33.1±0.2	W

(6) 名称: ZYT-11

含窒素有機塩基: ジ-n-プロピルアミン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
8.2±0.2	M~W
9.6±0.2	M
13.3±0.2	M~W
15.7±0.2	M
20.5±0.2	M
21.1±0.2	S
22.2±0.2	M
22.5±0.2	M
22.8±0.2	M

7

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
23.3±0.2	S
24.8±0.2	V
25.0±0.2	V
26.4±0.2	M~V
26.6±0.2	M~V
28.2±0.2	V
28.7±0.2	M~V
29.2±0.2	V
29.5±0.2	V

(7) 名称: ZYT-12

含窒素有機塩基: ジメチルイソプロピルアミン

主要X線回折ピーク 2θ(回折角)	(対陰極Cu-Kα) I(相対強度)
7.4±0.2	M~V
8.6±0.2	V
10.9±0.2	M
11.8±0.2	M
13.3±0.2	M~V
14.9±0.2	V
17.3±0.2	M
18.6±0.2	M~V
19.7±0.2	M~V
20.9±0.2	M
21.9±0.2	S
22.4±0.2	M
23.2±0.2	M~V
25.9±0.2	M~V
26.9±0.2	M~V
28.4±0.2	M~V
29.0±0.2	V
29.9±0.2	V

本発明方法によれば、上述の如く、各種の結晶構造のアルミノフオスフォシリケート多孔体を製造することができる。これらのアルミノフオスフォシリケート多孔体はモル比で、 $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=0.05\sim 50$ 、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.05\sim 50$ の組成を有している。公知のアルミノシリケートゼオライトでは、特殊な条件下に製造したものを除き、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は一般に1より大きく、また燐を含む系でゼオライトの合成を行なった場合には生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比はアルミノシ

8

リケートゼオライトよりも若干大きくなるものと考えられている。しかるに本発明方法によれば $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\leq 1$ の組成のアルミノフオスフォシリケート多孔体が容易に製造される。また、従来5の含燐ゼオライトには見られなかった $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5\leq 2$ 、さらには $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5\leq 1$ という燐の比率の大きいアルミノフオスフォシリケート多孔体が本発明により初めて製造された。

本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体のあるものは、公知の結晶性燐酸アルミニウムである AlPO_4-5 と類似した構造を有している。しかし AlPO_4-5 には、その組成上、ブレンステッド酸点が無く、従つてこれを固体酸触媒として用いてもその活性は低い。これに対し、本発明のものは後記の参考例からも明らかのように、強い固体酸性を有していて固体酸触媒として有用である特徴がある。

本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体は、公知のゼオライトと同様に、吸着剤、触媒、触媒担体などに有用である。例えば炭化水素のクラッキング、異性化、アルキル化、重合などの触媒に用いることができる。特に多孔体による形状選択性が必要とされる反応、例えば芳香族炭化水素のアルキル化、メタノールからの炭化水素25の合成等に好適に用いられる。

一般にアルミノシリケートゼオライトではナトリウムイオンを含んでいるので、これを触媒として用いる場合には、イオン交換によりアンモニウム型したのち焼成してH型のゼオライトに転換しているが、本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体を触媒とする際も、若しナトリウムイオンを含む場合には同様の手法を用いることができる。しかし本発明では、反応原料として水和酸化アルミニウム、コロイダルシリカ、燐酸および含窒素有機塩基および水だけを用いて反応を行なうことができ、この場合には生成物をそのまま単に焼成しただけで触媒とすることができる。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、水和酸化アルミニウムとしてはコンディア社製品(ブソイドベーマイト、 Al_2O_3 含有量75%)を、またシリカゾルとしては触媒化成社製品(カタロイドS-30H、

SiO₂含有量30%)を用いた。

実施例 1

85%磷酸92.1gを水200mlに溶解し、これに水和酸化アルミニウム55.0gを添加し、さらに水37.2gを加えた、次いでトリ-*n*-プロピルアミン58.4gを添加して均一になるまで攪拌した。シリカゾル80.2gを添加したのち、さらにトリ-*n*-プロピルアミン58.4gを添加して30分間攪拌した。これをバイレックス製の容器に入れてオートクレーブに収容し、170℃で7日間水熱反応を行なった。濾過して生成物を回収し、水洗したのち100℃で乾燥した。

上記で得られた生成物は、電子顕微鏡で観測したところでは、10μ程度の均一な板状結晶の集合体であった。また、このものは化学分析の結果、*5* 58.4gを添加して均一になるまで攪拌した。シリカゾル80.2gを添加したのち、さらにトリ-*n*-プロピルアミン58.4gを添加して30分間攪拌した。これをバイレックス製の容器に入れてオートクレーブに収容し、170℃で7日間水熱反応を行なった。濾過して生成物を回収し、水洗したのち100℃で乾燥した。

上記で得られた生成物の粉末X線回折の結果は表-1の通りであった。表-1には、参考のため、特開昭57-77015の実施例3の方法に従って製造したアルミノホスフェート (AlPO₄-5) を、空気中540℃、5時間焼成した試料の粉末X線回折データも記載してある。また、生成物を520℃で6時間空気中で焼成したもののX線回折スペクトルを図-1に示す。表-1のデータから、この生成物はAlPO₄-5と同じ結晶構造を有すると結論される。本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-5と称する。

表 - 1

生成物			AlPO ₄ -5	
2θ (回折角)	d (面間隔 Å)	相対強度 (%)	回折角 (2θ)	面間隔d (Å)
7.419	11.905	64	7.429	11.889
12.870	6.8726	10	12.872	6.8715
14.879	5.9488	19	14.870	5.9524
19.759	4.4892	50	19.697	4.5032
21.176	4.1920	54	21.188	4.1896
22.455	3.9560	100	22.402	3.9652
25.970	3.4280	34	25.882	3.4394
29.117	3.0642	20	29.048	3.0713

生成物			AlPO ₄ -5	
2θ (回折角)	d (面間隔 Å)	相対強度 (%)	回折角 (2θ)	面間隔d (Å)
30.069	2.9694	20	29.966	2.9793
33.731	2.6549	6	33.670	2.6596
34.567	2.5926	17	34.459	2.6004

粉末X線回折は、対陰極として銅Kaを用い、標準の測定技術で行なった。表-1の値は、α-アルミナを内部標準として用い、補正を行なったものである。相対強度は、最強ピークの強度に対する相対値である。面間隔 d (Å) は、2θ (θ : ブラッグ反射角) として測定される回折ピークの位置から算出したものである。

実施例 2

85%磷酸21.8gを水65mlに溶解し、これに水和酸化アルミニウム13.0gを添加した。次いでトリ-*n*-プロピルアミン13.6gを添加して30分間攪拌した。シリカゾル19.0gを添加したのち、さらにトリ-*n*-プロピルアミン13.6gを添加して30分間攪拌した。これをテフロン製の容器に入れてオートクレーブに収容し、185℃で7日間水熱反応を行なった。濾過して生成物を回収し、水洗したのち100℃で乾燥した。

この生成物の粉末X線回折図は、他の結晶相によると思われる若干のピークが混在する以外は、ZYT-5のそれに一致した。

実施例 3

85%磷酸92.1gを水200mlに溶解し、これに水和酸化アルミニウム55.0gを添加し、さらに水37.2gを加えた。次いでトリ-*n*-プロピルアミン58.4gを添加して均一になるまで攪拌した。シリカゾル80.2gを添加したのち、さらにトリ-*n*-プロピルアミン58.4gを添加して30分間攪拌した。これに水40mlにアルミナ酸ナトリウム1.0gおよび水酸化ナトリウム2.8gを溶解したものを添加して攪拌したのち、テフロン製の容器に入れてオートクレーブに収容し、180℃で9日間水熱反応を行なった。濾過して生成物を回収し、水洗したのち100℃で乾燥した。

この生成物の粉末X線回折図は、他の結晶相によると考えられるピークが若干混在する以外は、ZYT-5のそれに一致した。また、このものの

11

$P_2O_5 : Al_2O_3 : SiO_2$ のモル比は 1 : 1.30 : 0.32 であった。

参考例 1

n-ヘキサン吸着試験

実施例 1 で調製した ZYT-5 を 540℃ で 5 時間 5 空気中で焼成した試料の n-ヘキサン吸着量を熱天秤を用いて測定した。測定は試料を熱天秤のせ、ヘリウム気流中で 510℃ で 30 分間保持したのち所定の温度に保ち、n-ヘキサン中を通過させて n-ヘキサン蒸気を含むヘリウムを流通 10 させて、その重量増加から n-ヘキサンの吸着量を測定した。結果を表-2 に示す。なお、参考のため、特開昭 57-77015 の実施例 3 の方法に従って製造したアルミノホスフェート ($AlPO_4-5$) を 540℃ で 5 時間空気中で焼成した試料について 15 同様の測定を行なった結果も併記した。

表-2 n-ヘキサンの吸着量(重量%)

試料	吸着温度	
	20℃	110℃
ZYT-5	7.6	4.5
$AlPO_4-5$	7.6	4.4

参考例 2

n-ヘキサクラッキング試験 実施例 1 およ 3 で調製した ZYT-5 並びに特開昭 57-77015 の実施例 3 の方法に従って調製した $AlPO_4-5$ を、それぞれ 540℃ で 5 時間、空気中で焼成した。焼成した試料 4.4g を、塩化アルミニウム 5.3g を水 45g に溶解した水溶液の中に入れ、攪拌しながら 30 100℃ で 2 時間保持したのち濾過した。この操作を 3 回反復したのち十分に水洗して乾燥した。これを 540℃ で 6 時間、空気中で焼成したのち、打錠成形機で成形し、次いで粉碎して粒度 14~24 μm

12

ツシュの部分を取得して触媒とした。

上記の触媒 1.1 ml を石英ガラス管に充填し、空気を流通させつつ 540℃ に 1 時間保持したのち、窒素を流通させつつ反応温度に持ち来たした。これに n-ヘキサンと 3-メチルペンタンとの等モル混合物を、窒素/炭化水素モル比 4.5、LHSV1 で供給して n-ヘキサンのクラッキング反応を行なわせた。反応開始後、15分、35分および 70 分の各時点における n-ヘキサンの転換率を表-3 に示す。

表-3 n-ヘキサン転換率

触媒	反応温度 (℃)	n-ヘキサン転換率 (%)		
		15分後	35分後	70分後
ZYT-5(実施例 1)	380	12	9.2	—
〃	450	26	13	—
ZYT-5(実施例 3)	450	16	15	8.0
〃	500	26	18	8.7
$AlPO_4-5$	500	<2	<2	<2

転換率は反応管の前後における n-ヘキサン量から算出した。なお、時間と共に転換率が低下しているのは触媒のコークングによるものである。

実施例 4~12

85% 磷酸 17.3g を水 60 ml に溶解し、これに水和酸化アルミニウム 10.3g を添加し、さらに含窒素有機塩基および水 10 ml を加えて 30 分間攪拌した。シリカゾル 15.02g を添加したのち、さらに含窒素有機塩基および水 10 ml を加えて 30 分間攪拌した。これをテフロン製の容器に入れてオートクレーブに収容し、所定の温度で所定時間水熱反応を行なわせた。濾過して生成物を回収し、水洗したのち 35 100℃ で乾燥した。結果を表 4 に示す。

実施例	含窒素有機塩基		水熱反応条件		生成物の粉末X線回折スペクトル
	種類	1回の添加量(g)	温度(℃)	時間(日)	
4	ピリジン	5.93	200	2	ZYT-5のピークに加えて他の結晶相によると推定されるピークが若干あり。
5	テトラエチルアンモニウムハイドロオキシドの20%水溶液	55.3	175	7	表-5に記載。
6	ジメチルシクロヘキシルアミン	9.5	200	2	ZYT-6のピークに加えて他の結晶相によると推定されるピーク若干あり。
7	トリエチルアミン	7.6	190	8	ZYT-5とZYT-6のピーク、両者の混合物と推定される。
8	ピロリジン	5.4	175	7	表-6に記載。
※19	テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの25%水溶液	27.4	175	7	ZYT-9にはほぼ一致
10	N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン	7.7	200	2.5	表-7に記載。
11	ジ-n-プロピルアミン	7.6	200	7.5	表-8に記載。
12	ジメチルイソプロピルアミン	6.4	200	2	表-9に記載。

※1 化学分析によれば、生成物の組成はモル比で $P_2O_5 : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1.50 : 1.81$ であった。

表-5 実施例5の生成物の粉末X線回折スペクトル(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
9.41	9.395	77
12.72	6.953	13
13.99	6.325	16
15.89	5.573	49
17.91	4.948	25
20.46	4.337	100
22.11	4.017	5
22.97	3.869	6

30

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
25.15	3.538	27
25.73	3.460	20
27.48	3.242	4
28.30	3.151	4
29.46	3.030	6
30.44	2.934	32
31.16	2.868	25

35

40 本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-6と称する。化学分析によれば、このものの組成はモル比で $P_2O_5 : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2.91 : 0.47$ であった。また、このものを540℃で7時間空气中で焼成したものにつき、参考例1と

15

同様にしてn-ヘキサン吸着量を測定したところ、20℃で11.0(重量) %、110℃で9.7(重量) %であった。

表-6 実施例8の生成物の
粉末X線回折スペクト
ル(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
13.9	6.37	35
19.8	4.48	41
24.2	3.68	100
28.0	3.19	10
31.4	2.84	12
34.5	2.60	14

本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-9と称する。このものはソーダライト型に類似した結晶構造を有すると推定される。

表-7 実施例10の生成物の
粉末X線回折スペクト
ル(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
12.4	7.14	81
17.6	5.04	33
20.5	4.33	58
24.7	3.60	3
27.9	3.20	100
33.1	2.71	18
33.3	2.69	18
33.5	2.53	2

本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-10と称する。このものはGismondine型に類似した結晶構造を有すると推定される。

表-8 実施例11の生成物の
粉末X線回折スペクト
ル(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
8.2	10.78	22
9.6	9.21	42

16

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
13.3	6.66	23
15.7	5.64	37
16.2	5.47	6
19.0	4.67	8
20.5	4.33	62
21.1	4.21	100
22.2	4.00	62
22.5	3.95	54
22.8	3.90	58
23.3	3.82	89
24.8	3.59	18
25.0	3.56	14
26.4	3.38	26
26.6	3.35	31
28.2	3.16	14
28.7	3.11	25
29.2	3.06	11
29.5	3.03	12

本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-11と称する。このものを590℃で4時間空气中で焼成したものにつき、参考例1と同様にしてn-ヘキサン吸着量を測定したところ、室温で6.1(重量) %であった。

表-9 実施例12の生成物の
粉末X線回折スペクト
ル(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
7.43	11.90	24
8.62	10.26	13
10.94	8.09	36
11.37	7.78	32
12.89	6.87	7
13.34	6.64	25
14.87	5.96	10
15.89	5.58	7
17.28	5.13	43
17.72	5.00	9
18.62	4.77	26
19.72	4.50	22

17

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
20.94	4.24	41
21.91	4.06	100
22.35	3.98	53
23.22	3.83	24
24.89	3.58	9
25.93	3.44	20
26.87	3.32	19
28.41	3.14	28
29.02	3.08	19
29.94	2.98	17
31.54	2.84	6

本明細書では、この生成物の結晶構造のものを ZYT-12と称する。

実施例 13

トリ-*n*-プロピルアミンの代りにシクロヘキシルアミンを1回につき39.3g用い、かつ水熱反応を180℃で7日間行なった以外は、実施例1と全く同様にしてアルミノフوسفオシリケート多孔体を製造した。このものの粉末X線回折スペクトルを表-10に示す。また、このものは化学分析の結果、モル比で $P_2O_5 : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1.23 : 0.70$ なる組成を有していた。また、この生成物を580℃で2時間、空气中で焼成したものの粉末X線回折スペクトルは表-11の通りであった。従つて、この生成物は耐熱性に富む結晶と、焼成により構造が破壊される結晶との混合物であると考えられる。

また、焼成物の*n*-ヘキサン吸着量は20℃で4.7(重量) %であった。

表-10 実施例13の生成物の
粉末X線回折スペクトル
(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
4.83	8.29	100
9.64	9.17	18
10.97	8.07	1
13.02	6.80	2
14.55	6.09	14
16.11	5.50	4

18

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
16.81	5.27	2
17.30	5.13	1
18.25	4.86	1
19.06	4.66	14
19.55	4.54	18
20.77	4.28	9
21.74	4.09	4
22.66	3.92	1
23.13	3.85	3
23.87	3.73	4
24.33	3.66	7
24.96	3.57	3
26.23	3.40	3
27.17	3.28	8
29.36	3.04	2
30.09	2.97	2
30.89	2.89	8

表-11 実施例13の生成物の
焼成後の粉末X線回折
(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
9.47	9.34	100
10.91	8.11	7
12.90	6.86	34
13.42	6.60	9
16.07	5.52	19
17.78	4.99	27
19.18	4.63	7
20.72	4.29	67
23.16	3.84	18
25.00	3.56	35
26.08	3.42	18
28.29	3.15	10
30.86	2.90	54

40 実施例 14

トリ-*n*-プロピルアミンの代りにジ-*n*-プロピルアミンを1回につき9.4g用い、水熱反応を185℃で28日間行なった以外は実施例2と同様にしてアルミノフوسفオシリケート多孔体を製造

19

した。このものの粉末X線回折スペクトルを表12に示す。

化学分析の結果によれば、このものの組成はモル比で $P_2O_5 : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2.50 : 3.15$ であった。また、このものを $590^\circ C$ で2.5時間空气中で

焼成したもののn-ヘキサン吸着量は $20^\circ C$ で7.2(重量)%であった。

本明細書では、この生成物の結晶構造のものをZYT-7と称する。

表12 実施例14の生成物の
粉末X線回折スペクトル
(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
7.61	11.611	53
12.31	7.182	95
13.80	6.412	9
16.61	5.334	5

20

2 θ (回折角)	d(面間隔Å)	相対強度(%)
17.35	5.108	29
19.88	4.461	5
20.43	4.343	9
21.54	4.122	100
22.74	3.906	9
24.51	3.629	6
27.72	3.216	87
28.15	3.167	24
28.80	3.097	10
33.06	2.707	23

図面の簡単な説明

- 15 図-1は本発明に係るアルミノフオスフォシリケート多孔体であるZYT-5を $520^\circ C$ で6時間空气中で焼成したものの粉末X線回折スペクトルである。

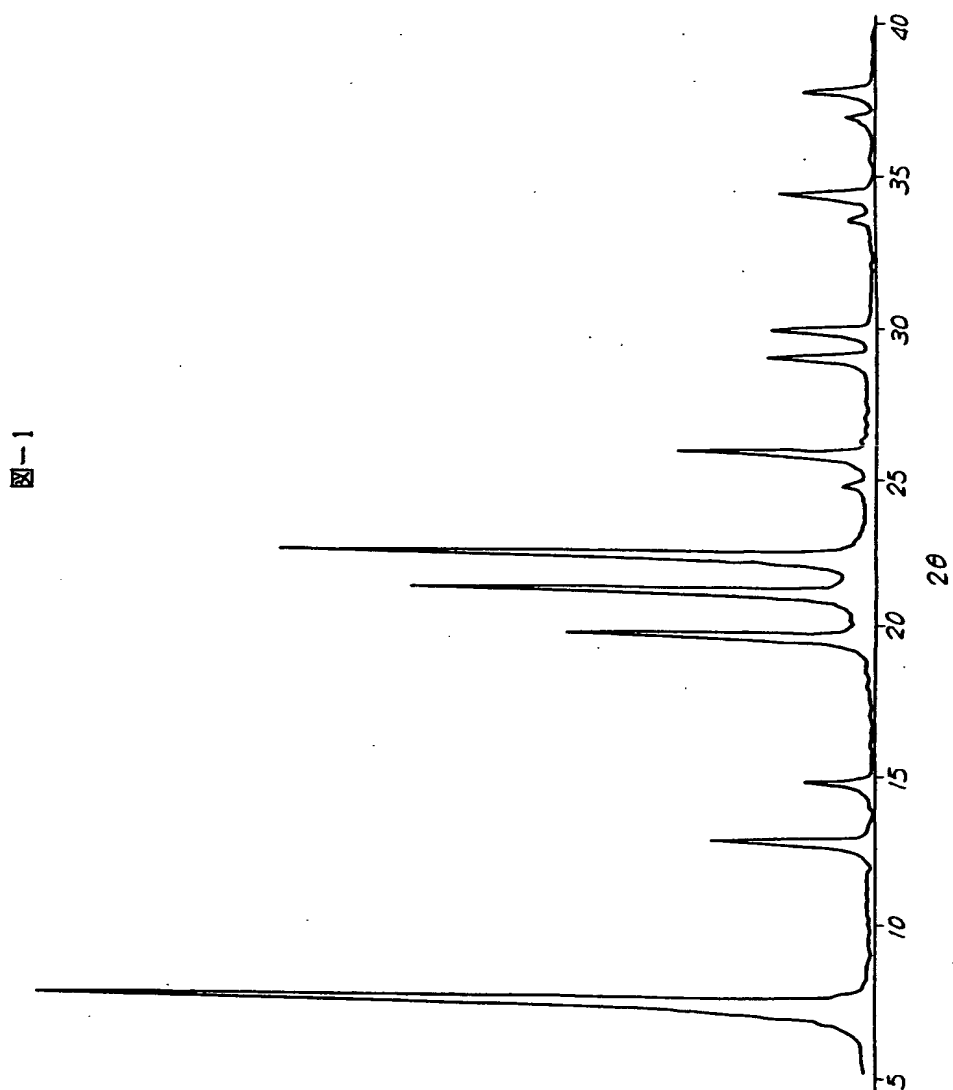


图-1